

WO 2004/042834

PCI/JP2003/014233

- 1 -

明 細 書

発光装置、蛍光体および蛍光体の製造方法

5 技術分野

本発明は、発光素子と該発光素子の発する光の波長を変換する蛍光体を備える発光装置並びに発光素子用蛍光体及び該蛍光体の製造方法に関し、例えばLEDやLD等の半導体発光素子と、この半導体発光素子で発光された光の少なくとも一部を吸収するとともに、吸収した光とは異なる波長の光を発光する窒化物系蛍光体やこれを備える発光装置に関する。

背景技術

発光装置は、1次光を放射する発光素子と、この1次光の一部を吸収し、1次光より波長の長い2次光を放射する所定の蛍光体との組み合わせによって、波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出し、白色をはじめとする種々の色度を得る構造を採用している（例えば特許文献1）。例えば、発光素子として $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x$, $0 \leq y$, $x+y \leq 1$) 系材料を使った青色発光ダイオード（Light Emitting Diode、以下「LED」ともいう）を用い、その表面に (Y, Gd) 、 (Al, Ga) 、 O_{12} の組成式で表されるイットリウム・アルミニウム・ガーネット（以下「YAG」ともいう）系蛍光体を含むエポキシ樹脂等の透光性材料からなる蛍光部材をコーティングした白色LED発光装置が実用化されている。白色LED発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。LEDから放出された青色光は、蛍光部材の中へ入射した後、層内で吸収と散乱を繰り返した後、外部へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この蛍光体の黄色光とLEDの青色光とが混ぜ合わされて、人間の目には白色として見える。

このようなLEDを用いたLED発光装置は、小型で電力効率が高く鮮やかな色を発光する。また、LEDは半導体素子であるため、球切れ等の心配が少ない。さらに初期駆動特性に優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しの強いといった特長を

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 2 -

有する。このような優れた特性を有するため、LED発光装置は各種の光源として利用されている。

一方、このような発光装置に使用される蛍光体においては、その用途に応じて耐久性を向上させるなど、種々の技術改良がなされている（例えば特許文献2）。

5 特許文献1：特開2003-34791号公報

特許文献2：特公平7-5884号公報

発明の開示

10 しかしながら、従来の発光装置においては、照明用として使用すると十分な寿命が得られ難いという問題があった。この主因は、照明としての使用条件下では発光装置が従来よりも厳しい状態に曝されることにある。例えば発光装置内の発光素子から照射される強い光で蛍光体が劣化され、あるいは発光装置の配置される状況によっては、外部から熱、光、湿度等の影響を受け、寿命が短くなることがある。

15 本発明は、このような問題点を解決するためになされたものである。本発明の第1の目的は、蛍光体の劣化を抑止して十分な寿命を有する発光装置、発光素子用蛍光体および発光素子用蛍光体の製造方法を提供することにある。

20 また、上記の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られ難いため、赤み成分が不足したやや青白い白色の発光装置となっていた。特に、店頭のディスプレイ用の照明や、医療現場用の照明などにおいては、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が求められている。また、発光素子は電球と比べて、一般に寿命が長く、人の目に優しいため、電球色に近い白色の発光装置が強く求められている。

25 通常、赤みが増すと、発光装置の発光特性が低下する。人間の目が感じる色みは、波長が380～780nm領域の電磁波に明るさの感覚を生じる。これを表す指標の一つとしては、視感度特性が挙げられる。視感度特性は山型になっており、550nmがピークになっている。赤み成分の波長域である580nm～680nm付近と、550nm付近に同じ電磁波が入射してきた場合、赤み成分の波長域の方が暗く感じる。そのため、緑色、青色領域と同じ程度の明るさを感じるために

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 3 -

は、赤色領域は、高密度の電磁波の入射が必要となる。

また、従来の赤色発光の蛍光体は、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性が十分でなく、さらには高温になると急激に発光効率が低下するという問題があった。

5 本発明は、さらにこのような問題点を解決するためになされたものである。本発明の第2の目的は、耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を提供することにある。

上記目的を達成するために本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。本発明の請求項1の発光装置は、発光素子と、前記発光素子の発する
10 光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換する蛍光体とを備える。この発光装置は、前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする。

また、請求項2の発光装置は、請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする。
15

さらに、請求項3の発光装置は、請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする。

さらにまた、請求項4の発光装置は、請求項1から3のいずれかに記載の発光装置であって、前記被膜材を構成する金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上からなることを特徴とする。例えば被膜材をAlやSi等の複合体で構成することも含まれる。
20

さらにまた、請求項5の発光装置は、請求項1から4のいずれかに記載の発光装置であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする。

さらにまた、請求項6の発光装置は、請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。
25

さらにまた、請求項7の発光装置は、請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴と

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 4 -

する。

さらにまた、請求項 8 の発光装置は、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆された蛍光体の B E T 値が被覆前の 1. 0 ～ 1 0 倍であることを特徴とする。

5 さらにまた、請求項 9 の発光装置は、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆の平均厚さが 1 0 n m ～ 5 0 0 n m であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 1 0 の発光装置は、請求項 1 から 1 3 のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする。

10 また、請求項 1 1 の発光素子用蛍光体は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光素子用蛍光体。

さらに、請求項 1 2 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする。

さらにまた、請求項 1 3 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする。

さらにまた、請求項 1 4 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 から 1 3 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被膜材を構成する金属元素が A l 、 S i 、または I n 、 G a その他の希土類のいずれか 1 つ以上からなることを特徴とする。

さらにまた、請求項 1 5 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 から 1 4 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする。

さらにまた、請求項 1 6 の発光素子用蛍光体は、請求項 1 1 から 1 5 のいずれ

WO 2004/042834

PCI/JP2003/014233

- 5 -

かに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 17 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 16 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 18 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 17 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆された蛍光体の B E T 値が被覆前の 1.0 ～ 1.0 倍であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 19 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 18 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆の平均厚さが 10 nm ～ 500 nm であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 20 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 19 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体の被覆前の表面電位が負に帯電していることを特徴とする。

さらにまた、請求項 21 の発光素子用蛍光体は、請求項 11 から 20 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする発光素子用蛍光体。

また、請求項 22 の発光素子用蛍光体の製造方法は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための方法である。この発光素子用蛍光体の製造方法は、反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて金属酸化物を被膜する工程とを備えることを特徴とする。

さらに、請求項 23 の発光素子用蛍光体の製造方法は、発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための方法である。この発光素子用蛍光体の製造方法は、反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて、化学気相反応法によって金属窒化物を被膜する工程とを備えることを特徴とする。

さらにまた、請求項 24 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 22 または 23 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記反応前駆体が有機金属

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 6 -

であることを特徴とする。

さらにまた、請求項 25 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 24 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記有機金属の金属元素が Al、Si、または In、Ga その他の希土類のいずれか 1 つ以上から成ることを特徴とする。

さらにまた、請求項 26 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 22 から 25 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記共反応体が酸素、水蒸気またはアンモニアのいずれかであることを特徴とする。

さらにまた、請求項 27 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 22 から 26 のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、さらに被覆後の発光素子用蛍光体を非酸化雰囲気中で熱処理する工程を備えることを特徴とする。これによって、被覆後の表面状態をより平滑に改善できる。

さらにまた、請求項 28 の発光素子用蛍光体の製造方法は、請求項 27 に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記熱処理の温度範囲が 150～1000℃であり、その時間が 3～10 時間であることを特徴とする。

蛍光体をコーティングする際は、流動助剤を用いずに反応容器内に設けられた攪拌棒等で物理的に流動させることができる。これによって流動助剤を使用することなく蛍光体を攪拌棒によって物理的に流動させることができ、蛍光体表面に形成される物質を目的の物質のみに限定して有効なコーティングが得られる。

また反応前駆体に有機金属を採用すると、気体として反応前駆体を供給することができ、均一でコーティングが得られる。また有機金属の金属元素として Al、Si、希土類が挙げられ、これらの元素のいずれか一つまたは複数を用いることで好適なコーティングが得られる。

共反応体には酸素、水蒸気またはアンモニアを用いることが好ましい。またコーティングを施した後、蛍光体に熱処理を施してもよい。この工程でコーティング内の副生成物を揮発させることができる。

熱処理によって被覆後の表面状態をより平滑に改善できる。熱処理は非酸化性の雰囲気、特にアンモニア雰囲気中で行うのが好ましい。一般に被膜後に熱処理すると輝度が低下するが、アンモニア雰囲気中で熱処理すると輝度の低下が抑制

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 7 -

できる。この理由は明らかでないが、アンモニア雰囲気中で熱処理することで酸窒化物が生成されているためと推測される。

熱処理は非酸化雰囲気中で150～1000℃程度の比較的低温で、3～10時間程度の比較的長時間行うのがよい。これによって蛍光体を損傷することなく副生成物を揮発し、コーティングされた蛍光体の表面をコーティング前のそれに近づけることができ、蛍光体自身の損傷を抑えて有効なコーティングを有した蛍光体を得ることができる。

また上記目的を達成するために、請求項29に係る窒化物系蛍光体は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、N（Nは窒素である。）を含有する窒化物系蛍光材料と、前記窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成されることを特徴とする。

また、請求項30に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料が窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料である。この構成によって、より耐熱性に優れた黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体が得られる。

さらに、請求項31に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料がマイクロカプセルを形成することを特徴とする。この構成によって、より耐熱性に優れた黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体が得られる。

さらにまた、請求項32に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料が、複数の異なる材質からなる多層構造とすることを特徴とする。

さらにまた、請求項33に係る窒化物系蛍光体は、前記多層構造の被覆材料が、前記蛍光体側の屈折率を高く、表面側の屈折率を低くすることを特徴とする。

さらにまた、請求項34に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $L-M-N$ ； R 、または $L-M-O-N$ ； R （ L はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。 M はC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。）で表される窒化物系蛍光体であることを特徴とする。

さらにまた、請求項35に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 L_xM_yN

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 8 -

$(\frac{2}{3}x + \frac{4}{3}y) : R$, または $L_xM_yO_zN_{(\frac{2}{3}x + \frac{4}{3}y - \frac{2}{3}z)} : R$ (LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする。

さらにまた、請求項36に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{(\frac{2}{3}x + \frac{4}{3}y - \frac{2}{3}z)} : R$, または $L_xM_yO_zN_{(\frac{2}{3}x + \frac{4}{3}y - \frac{2}{3}z)} : R$ ($0.5 \leq x \leq 3$, $1.5 \leq y \leq 8$, $0 \leq z \leq 3$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする。

さらにまた、請求項37に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{(\frac{2}{3}x + \frac{4}{3}y - \frac{2}{3}z)} : R$, または $L_xM_yO_zN_{(\frac{2}{3}x + \frac{4}{3}y - \frac{2}{3}z)} : R$ ($x=2$, $4.5 \leq y \leq 6$, $0.01 < z < 1.5$, または $x=1$, $6.5 \leq y \leq 7$, $5.01 < z < 1.5$, または $x=1$, $1.5 \leq y \leq 2.5$, $1.5 \leq z \leq 2.5$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。) で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする。

さらにまた、請求項38に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、 $Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$, $Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$, $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$, $SrSi_2O_2N_2 : Eu$, または $CaSi_2O_2N_2 : Eu$ で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする。

さらにまた、請求項39に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする。

さらにまた、請求項40に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体がB元素を含有することを特徴とする。B元素は蛍光体の粒径を大きくする等の作用があるため、この構成によって、本発明の蛍光体は発光輝度の向上を図ることができる。

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

RECEIVED
CENTRAL FAX CENTER

MAR 28 2006

- 28 -

る手法の一例を説明する。なお、化学気相法によるコーティングの実現は、以下の方法に限られるものではない。化学気相反応法 (chemical vapor deposition; CVD) は気相成長法、化学蒸着法等とも呼ばれる。これは気相原料を用いるコーティング法であり、気体の反応前駆体と気体の共反応体を微粒子表面上で反応させ、
5 反応生成物によって微粒子表面を覆う。化学気相反応法で被膜することで均一なコーティングが得られる。

反応前駆体とは、化学気相反応法において金属化合物によるコーティングを行うための金属原料で、後述する共反応体と反応して目的の金属化合物を得るための物質である。具体的には、アルキル金属や金属ハロゲン化物などが利用できる。

10 また、本発明に利用できる希土類金属には、TMA、TEA、モノシラン (SiH_4) やジシラン (Si_2H_6) 等のシラン、Y (DPM)₃、Gd (DPM)₃、TMG、TMIなどが挙げられる。

また共反応体とは、反応前駆体として微粒子表面に供給された金属化合物を反応させ、目的の金属化合物にせしめるための物質である。具体的には酸素、アンモニア
15 などが利用できる。

図4に、化学気相反応法を実現する装置の概略を示す。この図に示す装置では、傾斜を付けた反応容器31に蛍光体32を入れ、この蛍光体32には反応前駆体を導入する導入管33を蛍光体中に挿入し、共反応体を導入する導入管34をヒータ35によって加熱される高温部37まで導入する。反応前駆体は不活性ガスによっ
20 て希釈されていてもよい。反応容器31は底部に攪拌棒38が取り付けられており、反応容器31の回転によって蛍光体32は反応中攪拌され続けている。導入管33から導入されるガス総流量は蛍光体32が高温域37まで舞い上がる程度にする。低温部36は蛍光体表面に反応前駆体が十分吸着する程度に低温に保たれ、高温部37は反応前駆体が分解する温度以上に保たれ、蛍光体32が低温部36と高温部37を巡回するようにして低温部での反応前駆体の蛍光体表面への吸着と、
25 高温部での共反応体との反応を繰り返す。低温部が高温になると反応前駆体が分解し、また高温部が低温に成ると反応前駆体の分解が不十分となり、コーティングに副生成物が混入してしまう。

また他の化学気相反応法を実現する装置の例として、図5に示す装置では、傾斜

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 29 -

を付けた反応容器 4 1 に蛍光体 4 2 を入れ、この蛍光体 4 2 には反応先驱体を導入する導入管 4 3 を蛍光体中に挿入し、共反応体を導入する導入管 4 4 を蛍光体 4 2 のやや上方まで導入する。反応先驱体も共反応体もヒータ 4 5 によって加熱される同じ温度領域に導入される。反応先驱体は不活性ガスによって希釈されていてもよい。反応容器 4 1 は底部に攪拌棒 4 8 が取り付けられており、反応容器 4 1 の回転によって蛍光体 4 2 は反応中攪拌され続けている。導入管 4 3 から導入されるガス総流量は、蛍光体 4 2 が少し舞い上がる程度にする。ヒータ 4 5 に加熱される領域は反応先驱体が発分解せず、且つ蛍光体表面に十分吸着する程度に低温に保つ。蛍光体を軽く舞い上がらせ続け、反応先驱体の蛍光体表面への吸着と共反応体との反応を繰り返す。加熱される領域が高温になると蛍光体表面から離脱した反応先驱体が共反応体と反応し、生成物の凝集体が蛍光体表面に付着することになり、コーティングは不均一になる。

実施例 1

以下、図 5 の蛍光体製造装置を用いて蛍光体にコーティングを施し、発光装置として LED を作成してその特性を測定した。まず図 5 において、反応容器 4 1 にステンレス製容器、蛍光体 4 2 にシリコンナイトライド蛍光体 ($\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}$) 30 g、反応先驱体にトリメチルアルミニウム (TMA)、共反応体に窒素を用いた。TMA は恒温槽 4 9 中で 27℃ に保たれたバブラー 4 10 に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管 4 3 に導入される。また TMA の希釈用に別途窒素の配管 4 11 を設け、導入管 4 3 の直前で TMA の配管と合流させた。ヒータ 4 5 の温度を 50℃ に保ち、TMA/ N_2 を 0.1 L/min、 N_2 を 0.25 L/min、 O_2 を 0.25 L/min の流量で 4 hr 反応を続けた。

図 6 に実施例 1 に係る蛍光体の被覆前後の表面状態を示す電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。この図において、(a) はコーティング前、(b) はコーティング後の蛍光体表面をそれぞれ示している。このように、反応後は蛍光体表面にほぼ一様にアルミナ (Al_2O_3) のコーティングが成されていることが判った。このサンプルと、コーティングを施さなかったサンプルを使った LED を作製し、室温で駆動電流 20 mA、60 mA (定格 20 mA) にてライフ特性を調べ

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 30 -

た。図 7 および図 8 に、時間経過と共に出力が変化する様子を示す。これらの図に示すように、出力の維持率でコーティングを施したサンプルがコーティングを施していないサンプルよりも 6 ~ 7 % 上回っていた。また、湿度 85 %、85℃で駆動電流 20 mA にてライフ特性を調べた。図 9 に、同じく時間経過と共に出力が変化する様子を示す。この図に示すように出力の維持率でコーティングを施したサンプルが 6 % 上回っていた。また、実施例で得られた蛍光体の特性を、表 1 にそれぞれ示す。ここでは蛍光体の特性として色度 x y 、輝度 Y 、BET 値、表面をコーティングしている Al の比率、被膜後の蛍光体を SEM で目視した状態およびサンプルの流動性を測定した。ここで輝度 Y は被覆前を 100 としたときの相対値で示している。また ND や - は測定、検出できない状態を示している。さらに各実施例の欄に続けて、比較例として被覆前の蛍光体について同様の特定を測定した結果を示した。

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 31 -

表 1

lot. no	粉体性				分析	解析	
	x	y	輝度 Y	BET /m ² g ⁻¹	表面 Al	SEM目視	サンプル 流動性
実施例 1	0.629	0.363	107.5	3.5	1.20%	ほぼ均一にコート されている	良好
実施例 2	0.632	0.36	103	6.67	0.86%	ほぼ均一にコート されている	良好
被覆前	0.632	0.36	100	0.59	ND	-	-
実施例 3	0.631	0.361	101.2	7.48	1.40%	ほぼ均一にコート されている	良好
被覆前	0.629	0.363	100	0.56	ND	-	-
実施例 4	0.634	0.359	103.1	18.6	1.40%	ほぼ均一にコート されている	良好
被覆前	0.634	0.359	100	0.4	ND	-	-
実施例 5	0.597	0.396	99.5	8.68	0.56%	ほぼ一様にコート 。一部粒状	良好
被覆前	0.596	0.398	100	0.71	ND	-	-
実施例 6	0.083	0.502	103.7	8.85	1.60%	分厚く付着	良好
被覆前	0.084	0.499	100	1.30	ND	-	-
実施例 7	0.147	0.055	99.8	2.08	0.68%	ほぼ均一にコート されている	ふつう
実施例 8	0.147	0.055	99.7	1.18	0.68%	ほぼ均一にコート されている	ふつう
被覆前	0.147	0.054	100	1.31	0.33%	ほぼ均一にコート されている	-
実施例 9	0.14	0.361	101.8	1.4	0.15%	分厚く付着	良好
被覆前	0.139	0.361	100	0.95	ND	-	-

さらに試料 200mg の粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には -0.42 μ C であったものが、コーティング後には +0.11 μ C となっていた。一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料 1g をイオン交換水 20ml に分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルのその約 35% であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったところ、コーティングのない蛍光体と比較して Si の溶出に顕著な差が見られた。

実施例 2

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 32 -

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体 ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$) 50 g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム (TMA)、共反応体に窒素でバブリングされた水蒸気を用いた。TMAは恒温槽49中で27℃に保たれたバブラー410に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。ヒータ45の温度を50℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1 L/min、 N_2 を0.25 L/min、 H_2O を0.20 L/min、25℃の流量で8 hr 反応を続けた。この測定結果を調べると、反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。得られた蛍光体の特性は、表1に示すとおりである。

実施例3

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体 ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$) 50 g、反応前駆体にトリメチルアルミニウム (TMA)、共反応体に酸素を用いた。TMAは恒温槽49中で27℃に保たれたバブラー410に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。水蒸気は、25℃の恒温槽に保たれたバブラーに窒素をバブリングして導入した。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1 L/min、 N_2 を0.25 L/min、 O_2 を0.25 L/minの流量で6 hr 反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1に示す通りである。試料200 mgの粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には $-0.31 \mu\text{C}$ であったのが、コーティング後には $+0.10 \mu\text{C}$ となっていた。

一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料1 gをイオン交換水20 mlに分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルの約20%であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったところ、コ

WO 2004/042834

PCI/JP2003/014233

- 33 -

ーティングのない蛍光体と比較してSrとSiの溶出に顕著な差が見られた。

実施例4

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイト
トライド蛍光体 ($(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$) 25 g、反応前駆体にトリメ
5 チルアルミニウム (TMA)、共反応体に酸素を用いた。TMAは恒温槽49中
で27℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリング
されて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を
設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させた。水蒸気は、25℃の恒温
槽に保たれたバブラーに窒素をバブリングして導入した。ヒータ45の温度を5
10 0℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1 L/min、 N_2 を0.25 L/min、 O_2 を
0.25 L/minの流量で3 hr 反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが
成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。試料20
0 mgの粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には-0.34 μC であ
15 ったのが、コーティング後には+0.10 μC となっていた。

一方、コーティングを施す前後のサンプルについて、試料1 gをイオン交換水
20 mlに分散し、攪拌を続けて一定時間おきに電気伝導度を調べたところ、コ
ーティング後のサンプルの電気伝導度はコーティング前のサンプルのその約2
0%であった。また、この試験後の上澄み液を分析して可溶性試験を行ったとこ
20 ころ、コーティングのない蛍光体と比較してSrとSiの溶出に顕著な差が見られ
た。

実施例5

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にオキシナイト
トライド蛍光体 ($\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$) 20 g、反応前駆体にTMA、共反応体に
25 酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄え
られており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTM
Aの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と
合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1 L
/min、 N_2 を0.25 L/min、 O_2 を0.25 L/minの流量で1.5

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 34 -

h r 反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

実施例6

5 図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にオキシナイトライド蛍光体 ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$) 30g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管
10 と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1 L/min、 N_2 を0.25 L/min、 O_2 を0.25 L/minの流量で4 h r 反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

15 実施例7

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にBAM蛍光体 ($\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$) 50g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希
20 釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1 L/min、 N_2 を0.25 L/min、 O_2 を0.25 L/minの流量で8 h r 反応を続けた。

25 反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

実施例8

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にBAM蛍光体 ($\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$) 50g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられて

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 35 -

おり、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、O₂を0.25L/minの流量で30hr反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。

実施例9

図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42に蓄光蛍光体(SrAl₄O₇:Eu, Dy)100g、反応前駆体にTMA、共反応体に酸素を用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またTMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/N₂を0.1L/min、N₂を0.25L/min、O₂を0.25L/minの流量で12hr反応を続けた。

反応後のSEM写真から、蛍光体表面にほぼ一様にアルミナのコーティングが成されていることが判った。蛍光体自身の特性は表1のようになった。試料200mgの粉体帯電量を測定したところ、コーティング前には+0.088μCであったのが、コーティング後には+0.036μCとなっていた。

実施例10

次に実施例10として、蛍光体上に酸化ガドリニウムのコーティングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体((Sr_xCa_{1-x})₂Si₃N₈:Eu、0≤x≤1.0)50g、反応前駆体にGd(DPM)₃(ガドリニウムトリスジピバロイルメタナート)、共反応体に酸素を用いる。Gd(DPM)₃は恒温槽49中で50～150℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またGd(DPM)₃の希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 36 -

の温度を50～250℃に保ち、 $Gd(DPM)_3/N_2$ を0.1L/min、 N_2 を0.25L/min、 O_2 を0.25L/minの流量で所定の時間反応させることで、蛍光体上に酸化ガドリニウムのコーティングを形成できる。

実施例11

5 また実施例11として、蛍光体上に酸化イットリウムのコーティングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体($(Sr_xCa_{1-x})_2Si_5N_8:Eu$, $0 \leq x \leq 1.0$)50g、反応前駆体にY(DPM)₃(イットリウムトリシビパロイルメタナート)、共反応体に酸素を用いる。Y(DPM)₃は恒温槽49中で50～
10 150℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。またY(DPM)₃の希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でY(DPM)₃の配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、Y(DPM)₃/ N_2 を0.1L/min、 N_2 を0.25L/min、 O_2 を0.25L/minの流量で所定の時間反応させるこ
15 とで、蛍光体上に酸化イットリウムのコーティングを形成できる。

実施例12

さらに実施例12として、蛍光体上に窒化アルミニウムまたは酸窒化アルミニウムのコーティングを形成する例を説明する。図5において、反応容器41にステンレス製容器、蛍光体42にシリコンナイトライド蛍光体($(Sr_xCa_{1-x})_2Si_5N_8:Eu$, $0 \leq x \leq 1.0$)50g、反応前駆体にTMA、共反応体にアンモニアを用いる。TMAは恒温槽49中で25℃に保たれたバブラー110に蓄えられており、窒素によってバブリングされて導入管43に導入される。また
20 TMAの希釈用に別途窒素の配管411を設け、導入管43の直前でTMAの配管と合流させる。ヒータ45の温度を50～250℃に保ち、TMA/ N_2 を0.1L/min、 N_2 を0.25L/min、 NH_3 を0.25L/minの流量で
25 所定の時間反応させることで、蛍光体上に窒化アルミニウムまたは酸窒化アルミニウムのコーティングを形成できる。

産業上の利用可能性

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 37 -

本発明の発光装置、蛍光体および蛍光体の製造方法は、照明用光源、LEDディスプレイ、携帯電話機等のバックライト光源、信号機、照明式スイッチ、車載用ストップランプ、各種センサおよび各種インジケータ等に利用することができる。

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 38 -

請 求 の 範 囲

1. 発光素子と、

前記発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換する蛍光体とを備える発光装置であって、

- 6 前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光装置。

2. 請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする発光装置。

- 10 3. 請求項1に記載の発光装置であって、前記被覆材が前記蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする発光装置。

4. 請求項1から3のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆材を構成する金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上からなることを特徴とする発光装置。

5. 請求項1から4のいずれかに記載の発光装置であって、被覆前の蛍光体は水溶性を有することを特徴とする発光装置。

6. 請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光装置。

- 20 7. 請求項1から5のいずれかに記載の発光装置であって、前記蛍光体はアルカリ土類酸窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光装置。

8. 請求項1から7のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆された蛍光体のBET値が被覆前の1.0～10倍であることを特徴とする発光装置。

- 25 9. 請求項1から8のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆の平均厚さが10nm～500nmであることを特徴とする発光装置。

10. 請求項1から13のいずれかに記載の発光装置であって、前記被覆は化学気相反応法によって形成されることを特徴とする発光装置。

11. 発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための発光素子用蛍光体であって、

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 39 -

前記蛍光体の表面を蛍光体と材質の異なる被覆材で被覆してなり、前記被覆材が金属酸化物、金属窒化物または金属酸窒化物のいずれかであることを特徴とする発光素子用蛍光体。

5 12. 請求項11に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が前記蛍光体の表面を略平滑な膜状に被膜してなることを特徴とする発光素子用蛍光体。

13. 請求項11に記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材が蛍光体よりも相当小さい微細な粒子が多数凝集して前記蛍光体の表面全体を被覆するように形成されることを特徴とする発光素子用蛍光体。

10 14. 請求項11から13のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記被覆材を構成する金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上からなることを特徴とする発光素子用蛍光体。

15. 請求項11から14のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、被覆前の蛍光体は水和性を有することを特徴とする発光素子用蛍光体。

16. 請求項11から15のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍光体はアルカリ土類窒化珪素蛍光体であることを特徴とする発光素子用蛍光体。

17. 請求項11から16のいずれかに記載の発光素子用蛍光体であって、前記蛍

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 40 -

前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて金属酸化物を被膜する工程と

を備えることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

23. 発光素子の発する光の少なくとも一部を吸収し異なる波長に変換するための
5 発光素子用蛍光体の製造方法であって、

反応前駆体を蛍光体表面に吸着させる工程と、

前記反応前駆体を蛍光体表面で共反応体と反応させて、化学気相反応法によって
金属窒化物を被膜する工程と

を備えることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

10 24. 請求項22または23に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記
反応前駆体が有機金属であることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

25. 請求項24に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記有機金属の
金属元素がAl、Si、またはIn、Gaその他の希土類のいずれか1つ以上から
成ることを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

15 26. 請求項22から25のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であっ
て、前記共反応体が酸素、水蒸気またはアンモニアのいずれかであることを特徴と
する発光素子用蛍光体の製造方法。

27. 請求項22から26のいずれかに記載の発光素子用蛍光体の製造方法であっ
て、さらに被覆後の発光素子用蛍光体を非酸化雰囲気中で熱処理する工程を備える
20 ことを特徴とする発光素子用蛍光体の製造方法。

28. 請求項27に記載の発光素子用蛍光体の製造方法であって、前記熱処理の温
度範囲が150～1000℃であり、その時間が3～10時間であることを特徴と
する発光素子用蛍光体の製造方法。

29. 第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペ
25 クトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体で
あって、

前記蛍光体は、N（Nは窒素である。）を含有する窒化物系蛍光材料と、

前記窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料と、

から構成されることを特徴とする窒化物系蛍光体。

WO 2004/042834

PCI/JP2003/014233

- 41 -

30. 請求項29に記載の窒化物系蛍光体であって、前記被覆材料は窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料であることを特徴とする窒化物系蛍光体。

31. 請求項29または30に記載の窒化物系蛍光体であって、前記被覆材料はマイクロカプセルを形成することを特徴とする窒化物系蛍光体。

5 32. 請求項29から31のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記被覆材料は、複数の異なる材質からなる多層構造とすることを特徴とする窒化物系蛍光体。

33. 請求項32に記載の窒化物系蛍光体であって、前記多層構造の被覆材料は、前記蛍光体側の屈折率を高く、表面側の屈折率を低くすることを特徴とする窒化物系蛍光体。

10 34. 請求項29から33のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $L-M-N:R$ 、または $L-M-O-N:R$ (L はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。 M はC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。)で表される窒化物系蛍光体であることを特徴とする窒化物系蛍光体。

15 35. 請求項29から34のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{\{(2/3)x+(4/3)y\}}:R$ 、または $L_xM_yO_zN_{\{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\}}:R$ (L はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。 M はC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする窒化物系蛍光体。

20 36. 請求項29から35のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{\{(2/3)x+(4/3)y\}}:R$ 、または $L_xM_yO_zN_{\{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\}}:R$ ($0.5 \leq x \leq 3$ 、 $1.5 \leq y \leq 8$ 、 $0 \leq z \leq 3$; L はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。 M はC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。 N は窒素である。 O は酸素である。 R は希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする窒化物系蛍光体。

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

- 42 -

37. 請求項29から36のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $L_xM_yN_{(2/3)x+(4/3)y} : R$ 、または $L_xM_yO_zN_{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z} : R$ ($x=2, 4, 5 \leq y \leq 6, 0, 0.01 < z < 1.5$ 、または $x=1, 6, 5 \leq y \leq 7.5, 0.01 < z < 1.5$ 、または $x=1, 1.5 \leq y \leq 2.5, 1.5 \leq z \leq 2.5$; LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。)で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする窒化物系蛍光体。
38. 請求項29から37のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体が、 $Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5O_{0.1}N_{7.9} : Eu$ 、 $SrSi_2O_2N_2 : Eu$ 、または $CaSi_2O_2N_2 : Eu$ で表され、かつ結晶構造を有することを特徴とする窒化物系蛍光体。
39. 請求項35から38のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする窒化物系蛍光体。
40. 請求項29から39のいずれかに記載の窒化物系蛍光体であって、前記蛍光体がB元素を含有することを特徴とする窒化物系蛍光体。
41. 請求項29から40のいずれかに記載の窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、
- 発光素子とを備え、
- 前記発光素子からの光の少なくとも一部を前記蛍光部材が吸収し異なる波長を有する光を発光するよう構成されてなる発光装置。

WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

図 1

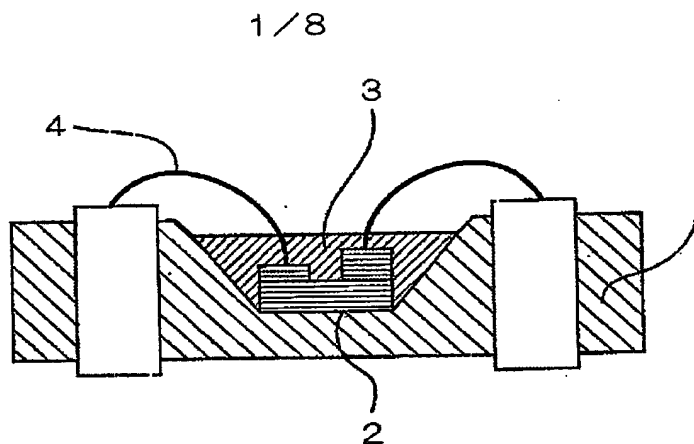


図 2

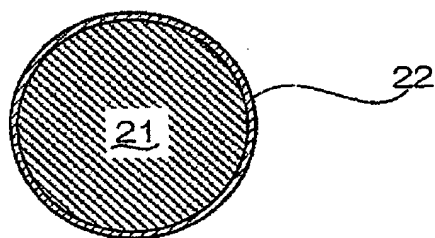
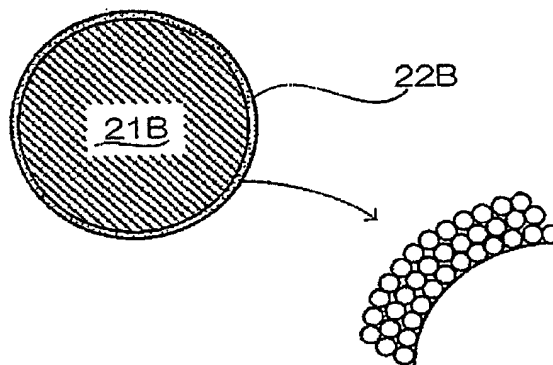


図 3



WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

2/8

図 4

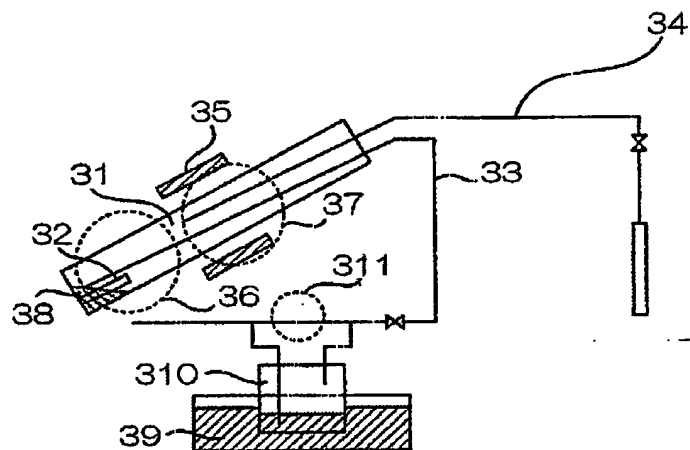
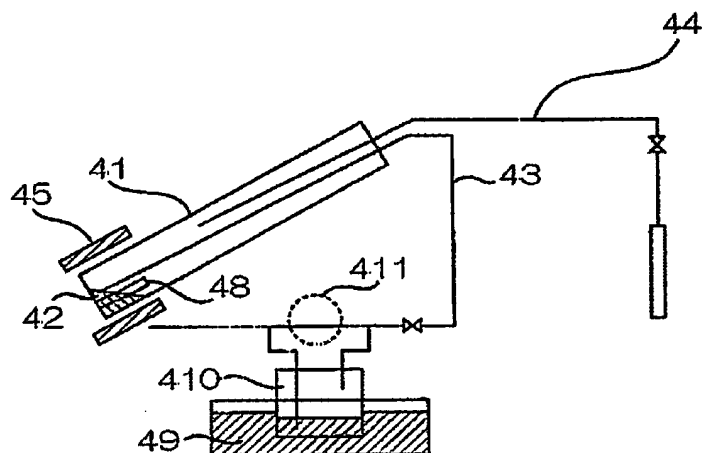


図 5

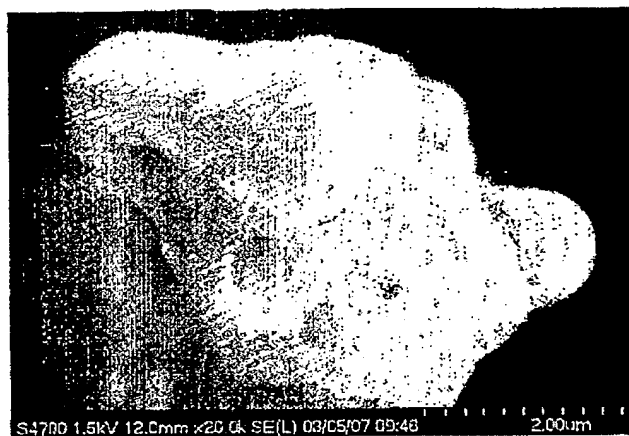


WO 2004/042834

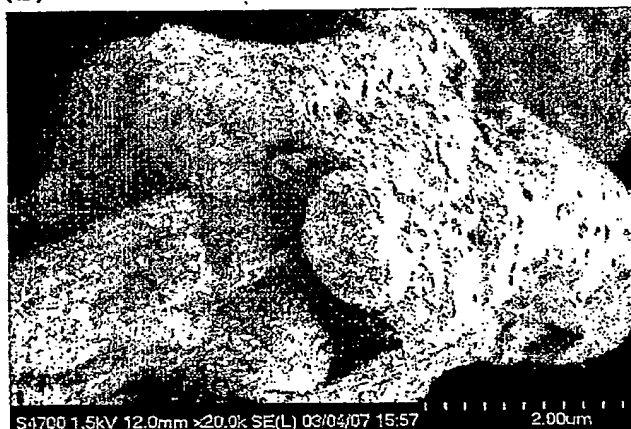
PCT/JP2003/014233

3 / 8

図6 (a)



(b)



差替え用紙 (規則26)

WO 2004/042834

PCI/JP2003/014233

4/8

図7

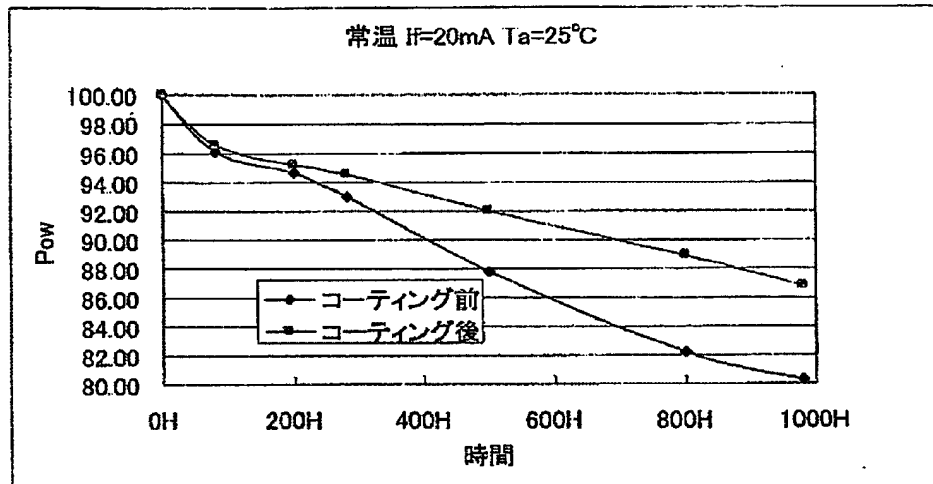
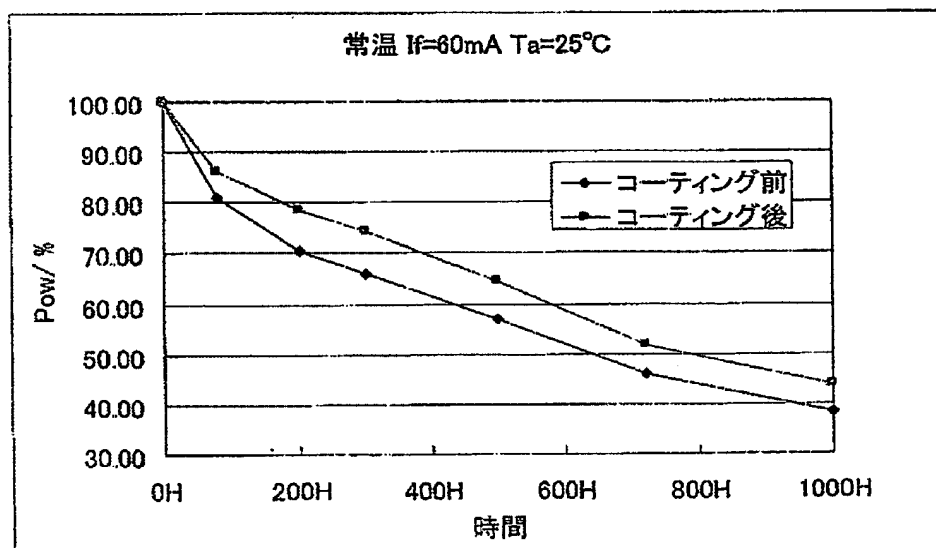


図8



WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

5/8

図9

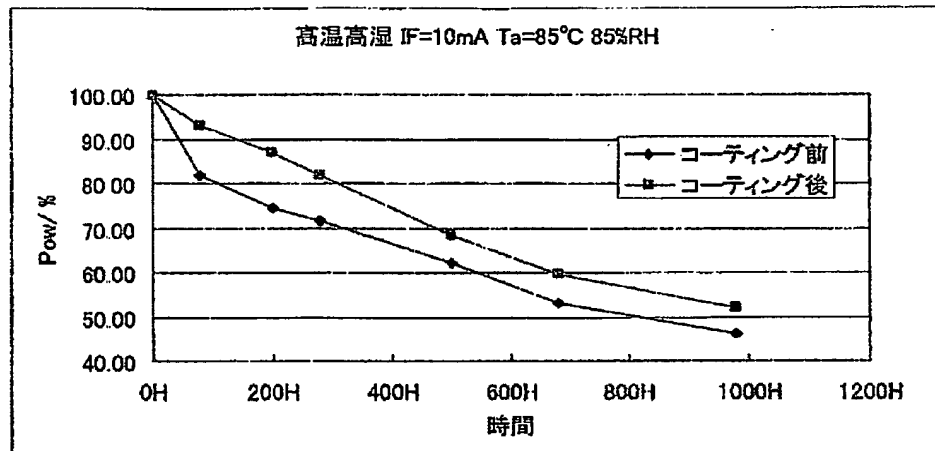
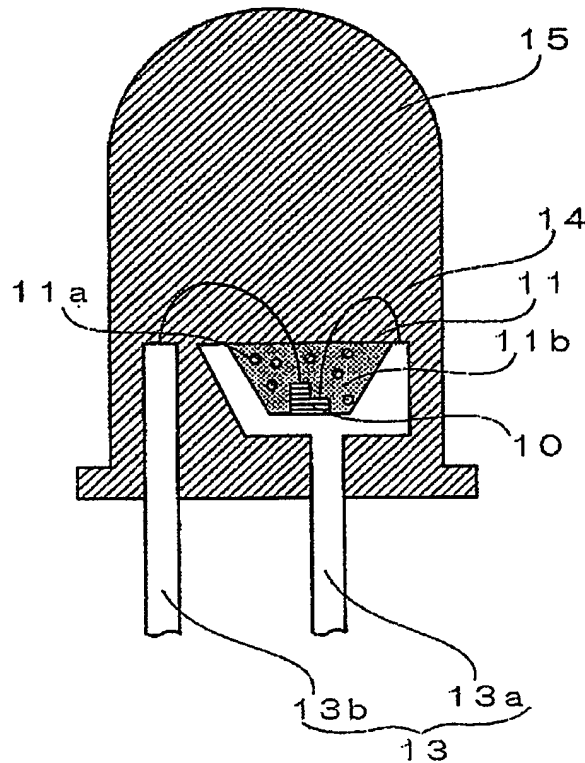


図10

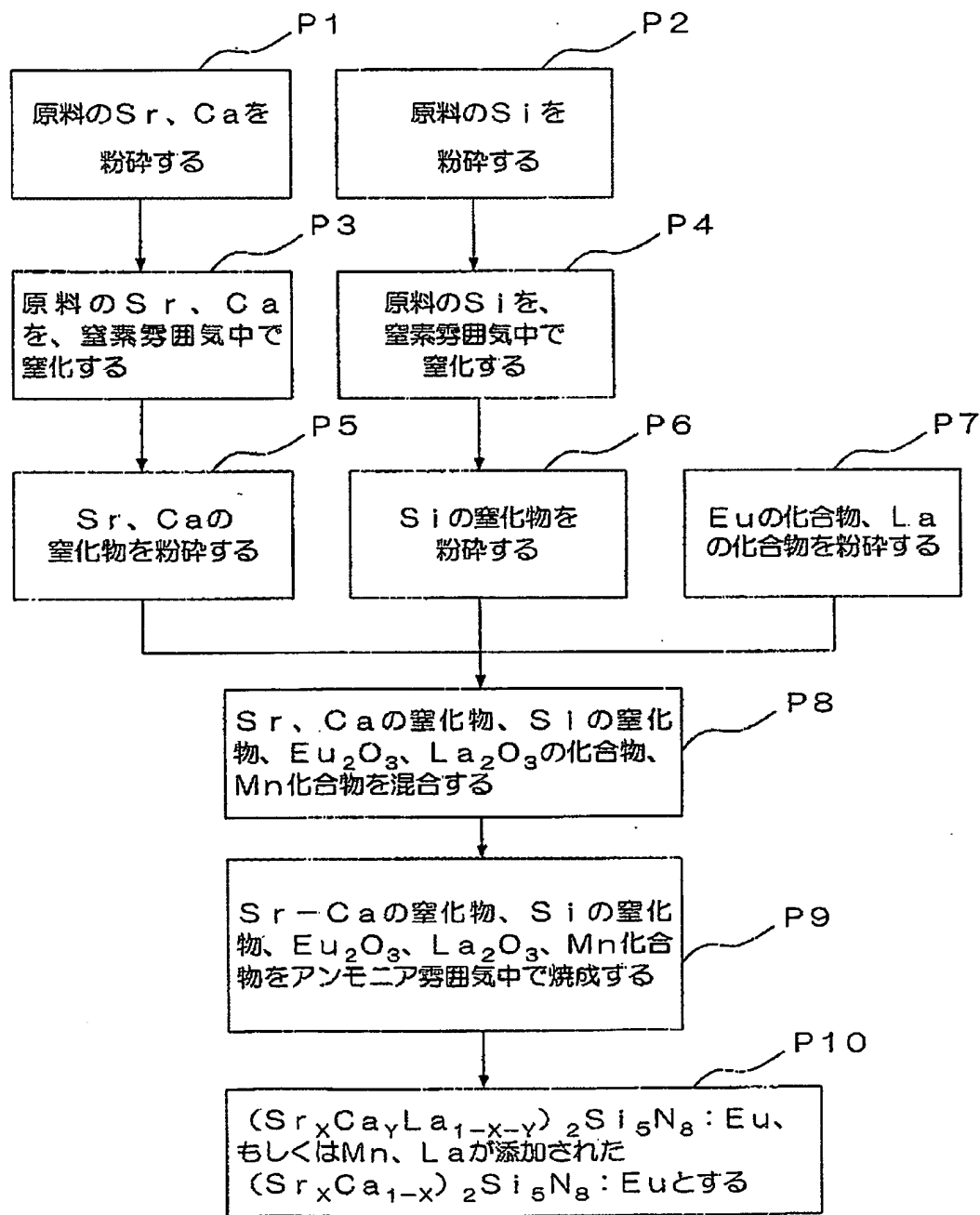


WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

6/8

図11



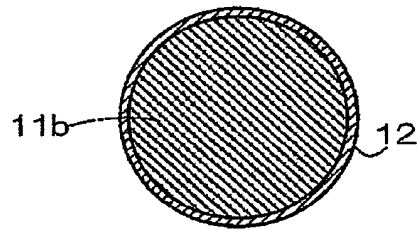
WO 2004/042834

PCT/JP2003/014233

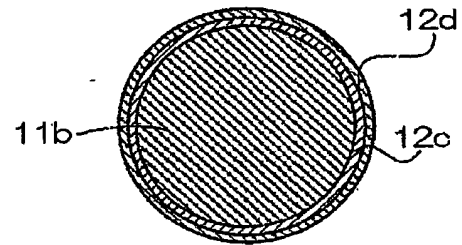
7/8

12

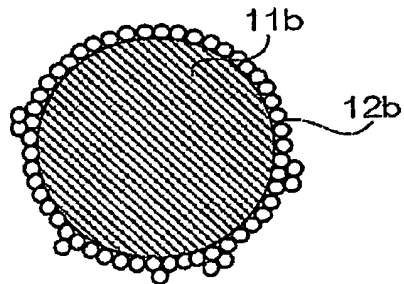
(a)



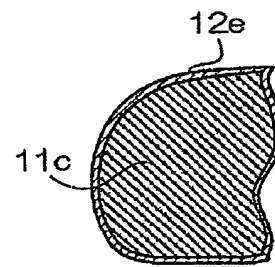
(c)



(b)



(d)



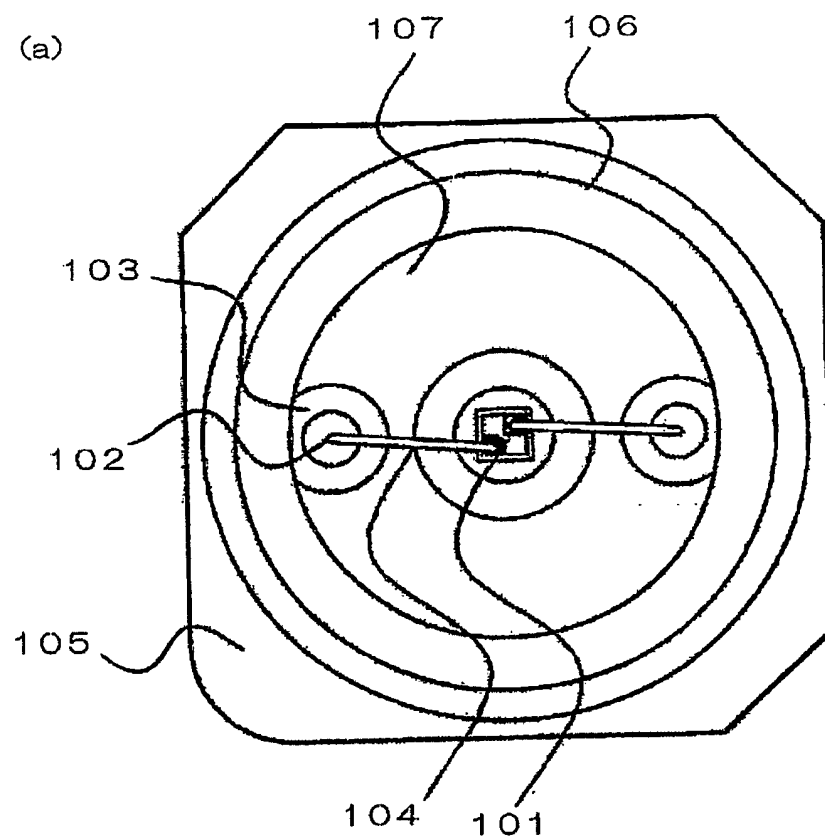
WO 2004/042834

PCI/JP2003/014233

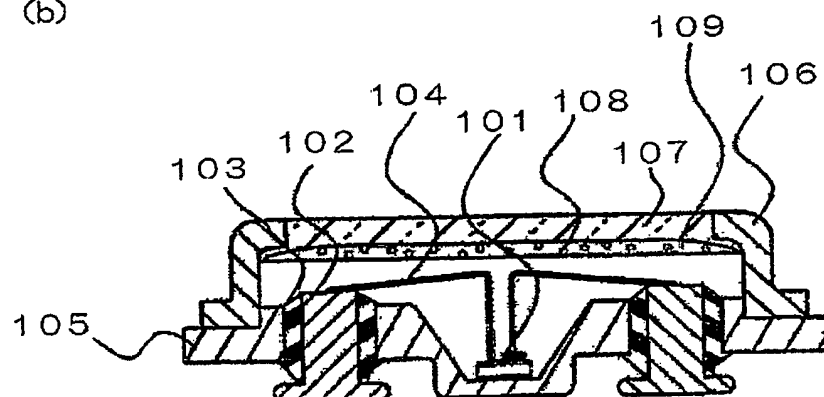
図13

8/8

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L33/00, C09K11/08, C09K11/59, C09K11/65, C09K11/66,
C09K11/67

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L33/00, C09K11/00-11/89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2002/0105266 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS ELEVTRONICS N.V.), 08 August, 2002 (08.08.02), Claims & JP 2002-223008 A	1-21 22-37, 39-41
X Y	JP 2002-188084 A (Toshiba Corp.), 05 July, 2002 (05.07.02), Claims; examples (Family: none)	1-21 22-37, 39-41
X Y	JP 2002-173675 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 21 June, 2002 (21.06.02), Claims; Par. Nos. [0015] to [0024] (Family: none)	1-21 22-37, 39-41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 December, 2003 (09.12.03)

Date of mailing of the international search report

24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 160856 A2 (GTE LABORATORIES INC.), 13 November, 1985 (13.11.85), Claims & JP 61-23678 A	22-37, 39-41
Y	US 6337035 B1 (FUTABA DENKI KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 08 January, 2002 (08.01.02), Claims; examples & JP 11-279550 A Claims; Par. No. [0002]; examples	22-37, 39-41
Y A	US 2002/0043926 A1 (TOYODA GOSEI CO., LTD.), 18 April, 2002 (18.04.02), Claims & JP 2002-76434 A	29-36, 39-41 37-38
Y A	WO 01/40403 A1 (PATENT-TREUHAND-GESELLCHAFT), 07 June, 2001 (07.06.01), Claims & JP 2003-515655 A	29-37, 39-41 38
Y	JP 7-320645 A (Fujitsu Ltd.), 08 December, 1995 (08.12.95), Claims; Par. No. [0027] (Family: none)	31
P, X	JP 2003-286480 A (Agilent Technologies Inc.), 10 October, 2003 (10.10.03), Claims 7 to 9, 19, 26 (Family: none)	1-28

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/14233
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ . H01L33/00, C09K11/08, C09K11/59, C09K11/65, C09K11/66, C09K11/67		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ . H01L33/00, C09K11/00-11/89		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 2002/0105266 A1 (KONINKLIJKE PHILIPS ELEVTIONICS N.V.) 2002. 08. 08 特許請求の範囲 & JP 2002-223008 A	1-21 22-37, 39-41
X Y	JP 2002-188084 A (株式会社東芝) 2002. 07. 05 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-21 22-37, 39-41
X Y	JP 2002-173675 A (サンケイ電気株式会社) 2002. 06. 21 特許請求の範囲、段落0015~0024 (ファミリーなし)	1-21 22-37, 39-41
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「I」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 12. 03		国際調査報告の発送日 24.12.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JPO3/14233
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 160856 A2 (GTE LABORATORIES INCORPORATED) 1985. 11. 13 特許請求の範囲 & JP 61-23678 A	22-37, 39-41
Y	US 6337035 B1 (FUTABA DENSHI KOGYO K.K.) 2002. 01. 08 特許請求の範囲、実施例 & JP 11-279550 A 特許請求の範囲、段落0002、実施例	22-37, 39-41
Y A	US 2002/0043926 A1 (TOYODA GOSEI CO., LTD) 2002. 04. 18 特許請求の範囲 & JP 2002-76434 A	29-36, 39-41 37-38
Y A	WO 01/40403 A1 (PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT) 2001. 06. 07 特許請求の範囲 & JP 2003-515655 A	29-37, 39-41 38
Y	JP 7-320645 A (富士通株式会社) 1995. 12. 08 特許請求の範囲、段落0027 (ファミリーなし)	31
P, X	JP 2003-286480 A (アシレント・テクノロジーズ・インク) 2003. 10. 10 請求項7-9, 19, 26 (ファミリーなし)	1-28

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)